Die

Polymerisation des Isobutylen

und

die Untersuchung seiner Produkte.

Einwirkung

von

alkoholischem Cyankalium

auf die

Halogenderivate des Isobutylens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Eduard Baier

aus Ulm a. D.

Stuttgart.

Buchdruckerei von Stähle & Friedel

1891.

Die

Polymerisation des Isobutylen

und

die Untersuchung seiner Produkte.

Einwirkung

von

alkoholischem Cyankalium

auf die

Halogenderivate des Isobutylens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Eduard Baier

aus Ulm a. D.

Stuttgart.

Buchdruckerei von Stähle & Friedel

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0048

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Untersuchungen wurden in dem unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Mit Freude ergreife ich diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Hell für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Referent: Prof. Dr. Michaelis
Rostock.

Die Polymerisation des Isobutylens und die Untersuchung seiner Produkte.

Butlerow und Gorjainow machten bei ihrer Untersuchung über die tertiären Butylderivate zuerst die Beobachtung[1]), dass das Isobutylen sich ausserordentlich leicht polymerisiere. Ihre Versuche erstreckten sich, um den Mechanismus der Kondensation aufzudecken, auf drei Butylalkohole. Bezugs der Einwirkung auf Gärungs- und sekundären Butylalkohol er-

$$(CH_3)_2\,CH\,CH_2\,OH \text{ und } \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3\,CH_2 \diagup \end{matrix} CH\,OH$$

zielten sie keine befriedigenden Resultate, während das Trimethylkarbinol $(CH_3)_3\,COH$ eine grosse Polymerisationsfähigkeit an den Tag legte. Der Isobutylalkohol gab nur sehr wenig kondensierte Produkte, die einen hohen Siedepunkt hatten; infolgedessen sah sich Butlerow genötigt, die Polymerisation bei der Bildung des Diisobutylens, das er bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Isobutylen, den Kohlenwasserstoff selbst, zu erhalten glaubte, zu studieren. Das Produkt dieser Einwirkung war jedoch nur Triisobutylen ohne Diisobutylen[2]), er gelangte aber zuletzt noch durch Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch besser durch Einwirkung letzterer auf Trimethylkarbinol, zu dem gewünschten Diisobutylen.

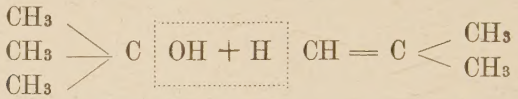
---

[1]) Ann. 189, 44.

[2]) Ber. VI, 561.

Dieser Kohlenwasserstoff diente den Forschern zum Studium der Polymerisation des Isobutylens, deren Eintritt nach ihnen dann erfolge, wenn durch die Einwirkung von Schwefelsäure das Hydroxyl des Trimethylkarbinols, da es in Gegenwart von Isobutylen frei wird, mit dem Wasserstoff der Methylengruppe des Isobutylens sich zu Wasser verbindet, während die Reste sich vereinigen.

Nach der Formel:



Die Nichtbildung des Diisobutylens bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol, trotzdem dieser bei der Wasserabspaltung das gleiche Isobutylen liefert, erklärt Butlerow folgendermassen:

„Das Hydroxyl, welches hier in Gegenwart des Isobutylens ausgeschieden wird, hat die Wahl zwischen dem Wasserstoff der CH_2-Gruppe, welche in dem Kohlenwasserstoff $CH_2 = C(CH_3)_2$ enthalten ist, und demjenigen der Gruppe CH, welche sich im Molekül des Alkohols selbst befindet. Die letztere dieser beiden Gruppen ist wahrscheinlich etwas weniger stabil als die erstere und gleichzeitig liegt sie dem Hydroxyl näher. Ausserdem geht hier die Abspaltung des Hydroxyls schwieriger vor sich und verlangt vielleicht eine derartige Energie der Schwefelsäurewirkung, dass das Isobutylen für sich allein im Augenblick seiner Entstehung eine Umwandlung erleidet, sozusagen, ehe es Zeit hat, von dem Hydroxyl angegriffen zu werden.“

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol machte dann später Puchot[1]), der neben dem Isobutylengas, einen bei 98° siedenden Körper, der $C_8 H_{18} O$ zusammengesetzt sei und wahrscheinlich

[1]) Ber. XVI, 2284.

als Isobutyläther aufzufassen sei, auffand; neben diesem Körper erhielt er noch etwas Triisobutylen. Die direkte Polymerisierung des Isobutylens durch Schwefelsäure lieferte ihm dann ein Diisobutylen vom Siedepunkt 115°, ferner Triisobutylen und noch höhere Produkte. Bei einer andern Darstellung des Isobutylens hat der Genannte als Nebenprodukt statt des bei 98° siedenden Körpers eine bei 103° siedende Substanz derselben Zusammensetzung $C_8 H_{18} O$ gefunden und diese dann „isomeren Butyläther" genannt.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen einerseits die Polymerisation des Isobutylens und des tertiären Butylalkohols, des Trimethylkarbinols, die Bedingungen, unter denen dieselbe vor sich geht, die Wechselwirkung, welche eintritt zwischen dem gebildeten Alkylen und einem Teil des unveränderten Alkohols, endlich die Konstitutionsverhältnisse der Polymerisationsprodukte, während sie andrerseits in Bezug auf die Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol und seine Produkte noch sehr viel Unklarheit durchblicken lassen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol.

Da ich behufs Darstellung von Halogenadditionsprodukten des Isobutylens eine grössere Menge dieses Gases mir verschaffen musste, so schenkte ich ganz besonders meine Aufmerksamkeit jenen polymerisierten Nebenprodukten, die in schöner Quantität vorhanden waren. Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgte nach der Methode von Lermontoff[1]), die später von Hell und Rothberg[2]) angewandt und untersucht wurde, welcher Umstand zu genaueren Vorschriften betreffs Erzielung einer guten Ausbeute führte.

[1]) Ann. 196, 117.
[2]) Ber. XXII, 1738.

Meine Beobachtungen in dieser Richtung stimmen ganz mit denen der Genannten überein und namentlich die Ausbeute an Isobutylen als auch an flüssigen Produkten wird bedeutend erhöht durch länger vorausgegangene Berührung der Schwefelsäure mit dem Isobutylalkohol. Das Gas wurde nach dem Waschen mit Natronlauge in mit Brom gefüllte Absorptionsapparate geleitet und von dort das überschüssige Gas und die entweichenden Bromdämpfe in gläserne Gasometer geleitet, worin die Verbindung der beiden vervollständigt und zugleich dafür gesorgt wurde, dass die Bromdämpfe keine Belästigung verursachten. Die flüssigen Produkte wurden in einer tubulierten Vorlage, die vor den Waschflaschen angebracht war, gesammelt. Hier waren zwei Schichten entstanden, die untere wässrige war sauer, die obere, von letzterer getrennt, eine gelbe ölige Flüssigkeit, die zur Befreiung von schwefliger Säure mit kohlensaurer Natronlösung und wiederholt mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde sie der Destillation unterworfen. Diese wurde unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt und gab folgende Produkte:

I.) 50° — 60° einige Gramm (Aceton)
II.) 95° — 115° viel
130° — 160° Zwischenfraktion
III.) 170° — 180° beträchtlich

endlich noch höhere Produkte, die sich aber teilweise zersetzten.

Die niederen Fraktionen waren leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeiten, die höheren mehr ölig und von gelber Farbe. Der braune Rückstand wurde dann im Vacuum bei 24 mm Druck destilliert, wobei zuerst ein der Fraktion 170°—180° unter gewöhnlichem Druck entsprechender Teil bei 80° — 100° überging, dann aber zwischen 125° — 140° eine grössere Menge; nochmals für sich unter gewöhnlichem Druck destilliert, zeigte sie den Siedepunkt 238° — 242°.

Eine Weiterführung der Destillation war unmöglich, da selbst unter der Saugpumpe die braune dicke Flüssigkeit stark schäumte und nicht mehr destillierbar war.

Ausser Aceton, das auch Hell und Rothberg schon beobachtet hatten, waren also 3 Hauptprodukte entstanden.

I.) 95°—115°
II.) 170°—180°
III.) 238°—242°

Es lag auf der Hand, dass Fraktion I, die bei 98° und dann wieder bei 110° ziemlich reichlich war, kein einheitlicher Körper sein konnte; jedoch bot sich zur Trennung der Flüssigkeitsgemische wenig Aussicht, da die Siedepunkte selbst bei wiederholtem Destillieren mittelst Aufsatz stets die gleichen blieben. Nun war die Annahme, dass hier unveränderter Isobutylalkohol in beträchtlicher Quantität übergegangen sein musste, wohl berechtigt und musste deshalb zur Trennung ein Weg geschaffen werden. Der einzige und zweckmässige schien mir die Behandlung der Fraktion mit konzentrierter Schwefelsäure zu sein, wobei der Isobutylalkohol zur Lösung kommen musste unter Bildung von Isobutylschwefelsäure. Bei dieser Operation trat eine starke Wärmeentwicklung ein, die durch Kühlung gemässigt wurde, natürlich war auch ein Auftreten von schwefliger Säure und von freiem Isobutylen zu konstatieren. — Die Schwefelsäure nahm viel von der Flüssigkeit auf und nach einigem Stehen setzte sich auf ihr eine helle Flüssigkeit ab, die abgehoben, getrocknet und fraktioniert wurde. — Die Flüssigkeit selbst zeigte eine viel öligere und dickere Beschaffenheit als vor der Behandlung mit Schwefelsäure und deutete auf eine nochmalige Polymerisation der Kohlenwasserstoffe hin.

Die Destillate unter gewöhnlichem Druck waren folgende:

I.) 100°—104° eine grössere Menge
II.) 175°—180° (110°—170° Zwischenfraktion)
III.) 238°—242° viel.

Da sich die Flüssigkeit von 200° an bräunte in Folge der schwachen Zersetzung hochsiedender Produkte, so nahm ich das Fraktionieren von 180° an im Vacuum b. 12 mm vor, wobei nach wenigen unbedeutenden Fraktionen zwischen 125°—130° eine grössere Portion konstant überging, die derjenigen bei 238°—242° unter gewöhnlichem Drucke siedenden entsprach. Endlich noch einige kleine Fraktionen, die ich aber ausseracht liess; zurück blieb ein brauner zäher Rückstand.

Aus diesen Vorgängen ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure einerseits den Alkohol entfernt hat, (was noch speziell nachgewiesen wurde, indem ich die gebildete Isobutylätherschwefelsäure mit heissem Wasser verseifte, den abgeschiedenen Alkohol mit Wasserdampf übertrieb und nach dem Trocknen destillierte; der konstante Siedepunkt 108° liess den Isobutylalkohol erkennen), zugleich andererseits aber auf die Kohlenwasserstoffe polymerisierend gewirkt hat.

Fasse ich kurz die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Isobutylalkohol zusammen, so bleiben ausser dem schon früher nachgewiesenen Aceton noch folgende Hauptdestillate:

I.) 100°—104°
II.) 175°—180°
III.) 238°—242°

ferner durch die zweite polymerisierende Einwirkung der Schwefelsäure:

I.) 100°—104°
II.) 175°—180°
III.) 238°—242°

Die früher genannte Fraktion von 95°—115° ist also auf 100° —104° reduziert worden und 98° ganz ausgefallen, ebenso 115°. Dadurch erscheint die Existenz der von Puchot für Isobutyläther (bei 98° siedend) und für isomeren Isobutyläther (bei 103° siedend) erklärten Körper zweifelhaft; und durch die Bildung eines bei 100°—104° siedenden Körpers ergibt sich,

dass in der Fraktion 95°—115° nur Diisobutylen mit unverändertem Gärungsbutylalkohol vorlag.

Die in bestimmten Temperaturintervallen folgenden Siedepunkte zeigten vorerst, dass die Produkte nur polymerisierte Kohlenwasserstoffe sein würden und dass keine sauerstoffhaltigen Produkte vorlägen, die Körper mussten also das Diisobutylen, Triisobutylen und Tetraisobutylen sein.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH - C(CH_3)_3 = \text{Diisobutylen} = C_8 H_{16}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{matrix} = \text{Triisobutylen} = C_{12} H_{24}$$

$$\text{Tetraisobutylen} = C_{16} H_{32}.$$

Als Bestätigung hierfür diente mir die Elementaranalyse, wozu eine destillierte Probe vom Siedepunkt 103° und eine von 241° nach gutem Trocknen verwendet wurde.

Elementaranalysen des Diisobutylens:

I.) 0,2230 Substanz gab 0,6990 CO_2 und 0,2930 H_2O
= 85,51 % C
= 14,57 % H
berechnet = C_8 = 85,71 % C
H_{16} = 14,39 % H.

II.) 0,2243 Substanz gab 0,6995 CO_2 und 0,3005 H_2O
= 85,06 % C
= 14,89 % H
berechnet = C_8 = 85,71 % C
H_{16} = 14,39 % H.

Elementaranalysen des Tetraisobutylens:

I.) 0,2062 gab 0,6462 CO_2 und 0,2858 H_2O
= 85,49 % C
= 15,37 % H
berechnet = 85,71 % C = C_{16}
14,39 % H = H_{32}

II.) 0,2065 Substanz = 0,6505 CO_2 und 0,2703 H_2O
= 85,90 % C
= 14,53 % H
berechnet = 85,71 % C = C_{16}
14,39 % H = H_{32}.

In der That zeigten die Resultate der Analysen, dass ich es nur mit Kohlenwasserstoffen zu thun hatte und zwar mit den drei Polymeren des Isobutylens. Die Bildung von Äthern konnte also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol nicht beobachtet werden, und es ist darnach auch wohl anzunehmen, dass die von Puchot für „Isobutyläther" erklärten Körper keine einheitlichen Produkte, sondern wahrscheinlich nur ein Gemisch von Diisobutylen mit Isobutylalkohol waren.

Das Diisobutylen ist eine wasserhelle, kampherartig riechende Flüssigkeit, das Tri- und Tetraisobutylen mehr ölige Flüssigkeiten ohne charakteristischen Geruch, aber von gelber Farbe; im Vacuum destilliert können sie auch wasserhell erhalten werden.

Zum Tetraisobutylen ist noch zu bemerken, dass der Siedepunkt desselben übereinstimmte mit dem jenes Körpers, den Konowaloff[1]) erhielt durch Zusatz von Salpetersäure zu einer gekühlten essigsauren Isodibutylenlösung und den er Tetraisobutylen nannte.

Diese von mir ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol dürften nun vollständig dargethan haben, dass die Polymerisation des Isobutylens nach diesem Verfahren in äusserst glatter Weise vor sich geht und dass in Bezug auf die Ausbeute ein sehr gutes Resultat erzielt wird; ferner geht hervor, dass einerseits der Theorie Butlerows über den Polymerisationsvorgang des Isobutylens eine weitere Berechtigung zukommt, während andrerseits die von Butlerow bezweifelte Kondensation des Isobutylens mit Isobutylalkohol gleichfalls festgestellt ist.

---

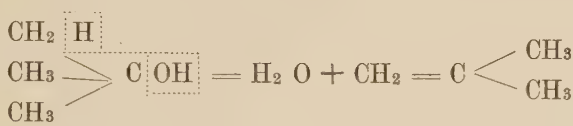
[1]) Ber. XIII 2396—97.

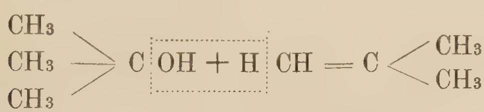
Bildungsweise des Diisobutylens.

Butlerow denkt sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylkarbinol $(CH_3)_3\,COH$ die Reaktion in zwei Phasen verlaufend:

1) Durch Wasserabspaltung bildet sich aus 1 Mol. Trimethylkarbinol das Isobutylen.

2) Durch erneute Wasserabspaltung bildet sich aus 1 Mol. Trimethylkarbinol und 1 Mol. Isobutylen zusammen das Diisobutylen.

ad I.) 

ad II.) 

Dass das Hydroxyl des Trimethylkarbinols der zweiten Phase, das in Gegenwart von Isobutylen frei wird, sich nicht mit dem Wasserstoffatom einer der stabileren Methylgruppen zu Wasser verbindet, sondern mit dem Wasserstoff der Methylengruppe CH_2 des Isobutylens, während die Reste sich vereinigen, ist leicht verständlich.

So erklärt Butlerow die Polymerisation des Isobutylen mit Trimethylkarbinol.

Beim Isobutylalkohol ist die erste Phase jedenfalls analog der obigen, nämlich Abspaltung von Wasser aus Isobutylalkohol.

$$\text{I.)}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2\,OH = H_2\,O + CH_2 = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Trimethylkarbinol und Isobutylalkohol liefern bekanntlich das gleiche Isobutylen. Bei der zweiten Phase muss deshalb

jedenfalls neben der Wasserabspaltung aus Alkohol und Isobutylen eine Umlagerung eines H-Atomes einhergehen.

II.) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > CH-CH_2 \boxed{OH + H} CH = C < \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

Wie aus dem Späteren hervorgehen wird, sind die Diisobutylene, aus den verschiedenen Alkoholen dargestellt, die gleichen und deshalb hat das Diisobutylen aus Isobutylalkohol die Formel $(CH_3)_2\ C = CH - C\ (CH_3)_3$.

Seine chemische Struktur hat Butlerow durch die Oxydationsprodukte festgestellt, wobei er die tertiäre Butylgruppe in der Trimethylessigsäure — $C\ (CH_3)_3$ und die Gruppe — $C\ (CH_3)_2$ im Aceton fand. Das aus Isobutylalkohol dargestellte Diisobutylen, das dem Siedepunkt nach dem aus Trimethylkarbinol dargestellten gleich war, wurde von mir nicht mehr oxydiert, da die Oxydationsprodukte des Triisobutylens und dessen Bildung aus Diisobutylen und Isobutylalkohol, welche nachher folgen werden, eine andere Struktur des Diisobutylens nicht gestatten.

Bildungsweise des Triisobutylens.

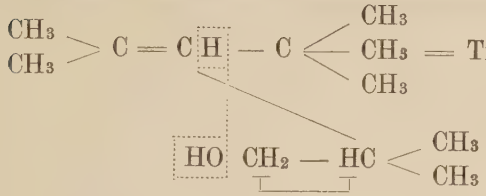
Die Bildung des Triisobutylen wurde in oben beschriebener Weise nachgewiesen und zwar:

1) Bei der Behandlung des Isobutylalkohols mit Schwefelsäure.

2) Bei der Behandlung des mit Isobutylalkohol vermischten Diisobutylen und Schwefelsäure.

Demnach darf mit Sicherheit geschlossen werden, dass die Bildung des Triisobutylens sich in analoger Weise vollzieht wie die des Diisobutylens.

Die Formel würde sich dann folgendermassen gestalten:



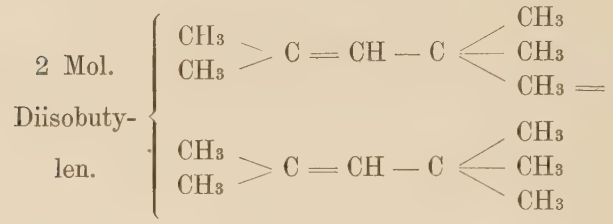
Auch das Triisobutylen besitzt denselben Siedepunkt wie das aus Trimethylkarbinol dargestellte. Die später beschriebene Oxydation lieferte ausser anderen Produkten auch die von Butlerow erhaltene Methyldibutylessigsäure, deren Konstitution im Sinne der von Butlerow aufgestellten Formel als tertiäre Säure durch später beschriebene Bromierungsversuche ausser Zweifel gesetzt worden ist.

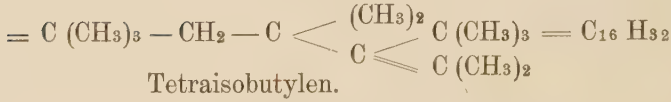
Bildungsweise des Tetraisobutylens.

Als drittes Polymerisationsprodukt, das sowohl bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Isobutylalkohol, als auch bei der Behandlung des mit diesem Alkohol versetzten Diisobutylens entstanden ist, erhielt ich, wie oben angegeben, das „Tetraisobutylen“. Seine Bildung glaubte ich anfangs bei der zweiten angegebenen Operation demselben Umstande zuschreiben zu dürfen, nämlich der Bildung aus Triisobutylen unter Mitwirkung von Isobutylalkohol. Nach der Formel aber, wie sie dem Triisobutylen zukommt, ist kein für den Alkohol verfügbarer H zur Wasserbildung vorhanden, eine innerhalb des Alkoholmolekels eintretende H_2O-Abspaltung ist ausgeschlossen, deshalb musste ich annehmen, dass das Tetraisobutylen seine Existenz einem anderen Umstand zu verdanken hat; der Gedanke, dass die Schwefelsäure das Diisobutylen direkt polymerisiere, lag sehr nahe; in der That wurde er durch den Versuch bestätigt. Diisobutylen wurde mit Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt; es trat starke Erwärmung ein, bald

schied sich nach dem Stehen das Öl ab, das destilliert sich nur als unverändertes Diisobutylen neben neugebildetem Tetraisobutylen herausstellte.

Die Reaktionsformel wäre demnach folgende:





Tetraisobutylen.

Die Bildungsweise des Tetraisobutylens berechtigt zur Aufstellung einer Formel, wobei die Umlagerung eines Wasserstoffatoms wiederum anzunehmen ist.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen über die Kondensation des Isobutylens mit Isobutylalkohol ist analog dem aus Isobutylen und Trimethylkarbinol. Die vorliegenden Versuche bestätigen die Butlerow'sche Ansicht und dessen Versuche in dieser Beziehung. Dazu kommt noch das Verhalten des Diisobutylens, welches sich durch Schwefelsäure allein schon kondensieren kann, wie das auch das einfache höhere Amylen thut.

Was die Umlagerung der H-Atome betrifft, die sich bei den verschiedenen Polymerisationen vollzieht, so dürften die Erfahrungen, die Butlerow über die Entstehung der Oktylsäure aus Diisobutylen und die über Amylen, das sich mit Schwefelsäure zu Diamylen kondensiert, auch hierauf beziehen lassen und als Analogie gelten. Butlerow zeigt, dass die bei der Oxydation von Diisobutylen auftretende Octylsäure entsteht aus einem isomeren Octylen (Diisobutylen), das da-

durch sich bildet, dass durch succesive Abspaltung und Zuführung von Wasser das HO und H ihren Platz wechseln und so ein Alkohol intermediär auftritt, der sich im Augenblick der Entstehung zu Octylsäure oxydiert; er stützt sich mit dieser Erklärung auf seine Beobachtungen, die er an Amylen und Diamylen gemacht hat, bei denen sich solche succesive Abspaltungen und Anlagerungen von H_2O sehr leicht ausführen lassen. Es wäre dies ein Fall der Dissociation und der allmählichen Wiedervereinigung der dissocierten Produkte zur Herstellung des ursprünglichen Körpers und wäre begreiflich, dass solche Metamorphosen während der Oxydation stattfinden und die Produkte wenigstens teilweise in einer neuen Ordnung sich wieder vereinigen können; das Resultat wäre dann eine ganze oder teilweise Umlagerung. Ein Keton $C_7 H_{14} O$, das neben der Oktylsäure als Oxydationsprodukt von ihm erhalten wurde, bestätigte die Bildung eines isomeren Octylens.

Butlerow macht mit seinen Ansichten eine Anwendung der chemischen Kinetik auf die chemische Struktur, indem er sagte, dass in einer Mischung von tertiärem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure einige Moleküle schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociert sind; er nimmt an, dass je nach den Verhältnissen und Temperatur der chemische Gleichgewichtszustand eintritt, dass in gewissen Fällen die Dissociationsprodukte, indem sie sich vereinigen, zum Teil nicht die ursprünglichen Molekeln bilden, ferner dass die so entstandene isomere Verbindung unter den vorhandenen Versuchsbedingungen selbst eine Dissociation erleidet und dabei die gleichen Spaltungsprodukte giebt wie der ursprüngliche Körper. Da nun durch die gemachten Versuche mit Isobutylalkohol sich die einzelnen Reaktionen nur durch wenigstens teilweise Umlagerung erklären lassen, so dürften jene Anschauungen und Gedanken Butlerow's hierin eine weitere Bedeutung zugeschrieben werden. Man könnte dadurch zur Annahme

kommen, dass vielleicht bei der Bildung des Triisobutylen eine intermediäre Bildung von Diisobutol

$$C(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C\,OH$$

stattfindet; mehr jedoch liesse sich für Tetraisobutylen die Bildung eines alkoholartigen Produktes denken.

Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen ist jedenfalls das, dass die Theorien Butlerow's über die Polymerisationsprodukte des Isobutylens durch die Bildung desselben aus Isobutylalkohol eine weitergehende Bestätigung gefunden haben.

Einen wesentlichen Beitrag hiezu bilden auch die nachher beschriebenen Oxydationsversuche und deren Produkte jener aus Isobutylalkohol dargestellten polymeren Produkte. Besonders die Bildung einer Säure $C_{11}H_{22}O_2$ aus Triisobutylen und $C_{15}H_{30}O_2$ aus Tetraisobutylen lassen sie in ziemlich glatter Weise wie die Oktylsäure aus Diisobutylen erklären und machen die Annahme einer intermediären Umlagerung unumgänglich notwendig.

Oxydation der polymerisierten Kohlenwasserstoffe.

Die Oxydationsprodukte eines Körpers geben den Aufschluss über seine Konstitution. Durch sie erhielt auch Butlerow einen Einblick in die Atomlagerung der polymerisierten Kohlenwasserstoffe, besonders des Diisobutylens, das er aus Trimethylkarbinol und Schwefelsäure[1]), und das Lermontoff aus Isobutylen, Trimethylkarbinoljodür und CaO bei 100°[2]) darstellte und genau untersuchte. Über das Triisobutylen, das auch Lermontoff oxydierte, sind jedoch die Ergebnisse über den Verlauf und die entstandenen Produkte

[1]) Ber. 6, 561. Ann. 189, 44.
[2]) Ann. 196, 118.

noch sehr mangelhaft gewesen. Ich unternahm es deshalb, die Oxydationsversuche fortzusetzen und zugleich auch das neugewonnene Tetraisobutylen dieser Einwirkung zu unterziehen, um einen Vergleich über die Oxydationsresultate der drei polymerisierten Kohlenwasserstoffe anstellen zu können.

Oxydation des Triisobutylens.

Sowohl Butlerow als Lermontoff führten die Oxydation mit einer schwach wirkenden verdünnten Mischung von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur aus. Dieses Verfahren, das ich zuerst anwandte, brachte mir nur eine minimale Ausbeute von der zu erwartenden festen Fettsäure. In Anbetracht dessen, dass ich auf die Ausbeuteverhältnisse dieser Säure Rücksicht nehmen musste behufs weiterer Untersuchung derselben, so wurde der zweite Versuch mit einer starken Chromsäuremischung und unter Wärmezufuhr ausgeführt. Zwei Teile Triisobutylen, fünf Teile konzentrierter Schwefelsäure, vier Teile Wasser und drei Teile doppeltchromsaures Kali wurde dazu angewandt. Die Wirkung zeigte sich augenblicklich. Der Reaktionskolben wurde mit Steigrohr versehen, um bei stürmischer Reaktion keine Verluste zu erleiden. Das Erwärmen geschah auf dem Wasserbade. Die Masse färbte sich bald dunkelbraun, nach einigen Stunden war sie grünbraun geworden, was das Ende der Reaktion bedeutete. Bei der Verarbeitung musste natürlich auf die flüchtigen und öligen Produkte der Trennung wegen geachtet werden. Es geschah dies am besten dadurch, dass ich das Gemisch mit viel Wasser verdünnte, um weitere Oxydation zu vermeiden und dann destillierte. Mit der sauren Flüssigkeit geht hierbei ein gelbgrünes Öl über. Wenn alles Öl übergetrieben ist, so bleibt im Kolben auf der wässrigen Flüssigkeit eine grüne dicke Masse, die eine Chromseife darstellt. Das Öl wurde einer nochmaligen gleichen Oxydation unter-

worfen. Mit heisser Natronlauge wurde die Chromseife zersetzt; es setzte sich viel Chromoxydhydrat dabei ab; zugleich geht das Natriumsalz der Fettsäure in Lösung über; diese dann abfiltriert und mit verdünnter Säure versetzt, scheidet die Fettsäure als Öl, das fein zerteilt suspendiert ist, ab, und diese erstarrt bald zu einer auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden blättrig krystallinischen Masse. Nach zweimaliger Oxydation desselben Öles zeigte sich eine beträchtliche Vermehrung der Säureausbeute. Es wurden so etwa 20 % Säure aus der angewandten Menge Kohlenwasserstoff gewonnen. Das zuletzt übrig gebliebene Öl hatte eine grüngelbe Farbe angenommen und hatte starken Geruch nach Pfefferminz. Das überdestillierte saure Wasser wurde mit $Na_2\ CO_3$ eingedampft.

Die feste Säure wurde schon von Butlerow und Lermontoff als Methyldibutylessigsäure = $C_{11}\ H_{22}\ O_2$ = $CH_3\ (C\ [CH_3]_3)_2\ C\ COOH$ erkannt. Neben dieser festen Säure entsteht aber nach obigem Oxydationsverfahren noch eine zweite Säure, jedoch eine flüssige syrupdicke, deren Auftreten sehr viel Schwierigkeiten mit sich brachte, indem die Trennung und Reinigung sehr erschwert war. Durch partielle Fällung mit Mg-Acetat kam man zu keinem Resultate, da diese Salze beider Säuren in Alkohol löslich waren. Zuerst wurde dann die Trennung beider bewerkstelligt durch die Baryumsalze, von denen das der flüssigen Säure leichter löslich war im Wasser. Am besten gelangte man zum Ziele durch mehrmalige Destillation mit $H_2\ O$-Dampf, da hier die flüssige Säure nur schwer überging.

Die vielfach gereinigte feste Säure zeigte den ihr eigenen Schmelzpunkt von 68°. Nach dem Schmelzen krystallisierte sie in Warzenform. In Wasser ist sie vollkommen unlöslich; desto leichter in Äther, Petroläther, Alkohol etc. löslich.

Gut getrocknet wurde sie der Elementaranalyse unterworfen:

0,3054 Säure gaben 0,7969 CO_2 und 0,3267 H_2O

= 71,15 % C = C_{11} = 71,09 % C
= 11,88 % H = H_{22} = 11,84 % H berechnet.
= 16,92 % O = O_2 = 17,07 % O

Von mehreren dargestellten Salzen würde nur das Ag-Salz, das durch partielle Fällung des Ammoniumsalzes erhalten wurde und ein amorpher am Licht sich bald bräunender Niederschlag war, analysiert.

Das trockene Salz hinterliess beim Glühen:

I.) 0,1874 = 0,0690 Ag = 36,82 % Ag
II.) 0,1864 = 0,0678 Ag = 36,37 % Ag
berechnet = 36,85 %.

Das Baryumsalz ist ein wasserheller Syrup, der beim Stehen erhärtet und in H_2O schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Das Zn und Pb-Salz bilden weisse Niederschläge, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Das Cu-Salz ist ein grüner flockiger Niederschlag, in Alkohol schwer löslich.

Die Bildung der flüssigen Säure, die aber nur in sehr geringer Quantität auftritt, deshalb auch zu Anfang übersehen wurde, scheint vielleicht ein Produkt, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure hervorgerufen wurde, zu sein. Die vorhandene Menge reichte leider nicht, um weitere Versuche über sie anzustellen; so dass es ermöglicht gewesen wäre, Zusammensetzung und Bildung zu erkennen. Ihr Ba-Salz ist dem der Methyldibutylessigsäure sehr ähnlich; ein Syrup, der später fest wurde und in Alkohol löslich war.

Die Analyse des Ba-Salzes gab folgende Zahlen:

I.) 0,5430 Salz gab 0,2134 Ba SO_4 = 23,08 % Ba
II.) 0,5944 Salz gab 0,2364 Ba SO_4 = 23,37 % Ba.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass diese Säure wahrscheinlich eine C reichere ist als der Kohlenwasserstoff;

vielleicht wäre sie als eine den Ölsäuren isomere sogenannte Naphthen- oder Petrolsäure anzunehmen. Auch ist vielleicht an eine ringförmige Verkettung zu denken.

Bromierung der Methyldibutylessigsäure.

Es war interessant, die Einwirkung von Brom auf eine tertiäre Säure, welcher Natur die vorliegende ist, zu beobachten, da man von vorneherein vermuten musste, dass nach den Strukturverhältnissen der Säure, da kein Wasserstoffatom in der Nähe der Karboxylgruppe angenommen wird, die Einwirkung von Brom nicht in so leichter Weise verlaufen werde wie bei normalen und sekundären Säuren. Die Säure zeigte sich in der That unbromierbar!

Zuerst wurde die Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung der Säure probiert, jedoch fand dieselbe nicht statt, und auch auf dem üblichen Wege im geschlossenen Rohr zeigte sich nach längerem Erhitzen, dass nur sehr wenig Brom in Reaktion getreten war. Da also das direkte Bromieren in diesem Falle nicht anwendbar war, so musste ich den Phosphor nach dem von Hell und Volhard vorgeschlagenen Verfahren zu Hilfe nehmen. Auf 3 Mol. Säure wurde 1 Mol. roter amorpher Phosphor, der mit Wasser zuvor gewaschen und dann gut getrocknet war und 4 Mol. über H_2SO_4 getrocknetes Brom verwendet. Die Fettsäure wurde zuvor geschmolzen und bei 110° getrocknet. In einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, und an dem sich eine mit Wasser gefüllte Absorptionsflasche zum Zweck, die HBr-Gase zu absorbieren, anschloss, wurde die Bromierung vorgenommen. Das Brom wurde mittelst Hahntrichters langsam zugetröpfelt. Die Reaktion ging anfangs unter starker Feuer- und Wärmeentwicklung und unter Bildung von viel HBr vor sich; nach langsam vollendeter Einführung des Broms wurde die Mischung noch so lange

(etwa 5 Stunden) auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles überschüssige Brom entfernt war.

Nach Verlauf dieser Zeit war das Produkt im Kolben eine flüssige dicke Masse von braunroter Farbe, die beim Erkalten erstarrte. Nach Zugabe der nötigen Menge Wassers stieg bald die Masse grösstenteils an die Oberfläche des Wassers, während einige Tropfen eines braunen Öles unten im Wasser auf dem Boden des Kölbchens lagen; das auf dem Wasser schwimmende feste Produkt wurde abgesaugt und stellte eine Masse vor, die viel weicher war als die ursprüngliche Säure und leichter schmolz. Zwischen Fliesspapier mehrmals abgepresst wurde sie immer weisser und auch fester, mit Äther ein paar Mal dann noch umkrystallisiert zeigte sie den Schmelzpunkt der ursprünglichen Säure; im Fliesspapier selbst war noch eine grössere Menge Substanz zurückgeblieben, die mit Äther wiederum ausgezogen wurde und eine butterweiche Konsistenz hatte; endlich nach mehrmaligem Abtrocknen mit Fliesspapier blieb nur noch ein Öl zurück, das in Wasser untersank und dem am Boden des Gefässes liegenden gleich war. Die Beurteilung des Reaktionsganges war die, dass ich annahm, das Öl sei einer Verunreinigung zuzuschreiben; auch die Einwirkung von Wasser glaubte ich vermeiden zu müssen; deshalb wurde eine neue Portion wiederholt gereinigter Säure bromiert und das Reaktionsgemisch diesmal teils mit absolutem Alkohol, teils mit Äther aufgenommen. Dies war aber noch schlimmer; es blieb wiederum eine gleiche sogar noch schmierigere Masse nach dem Verdunsten zurück als zuvor, da nun alles Öl, das sich gebildet hatte, in der Masse verteilt war. Durch Wasserzusatz wurde das Öl wieder teilweise abgetrennt und die schwimmende Masse wie oben beschrieben behandelt; es kam wieder die ursprüngliche Säure zum Vorschein. Die nächste Aufgabe war nun für mich, die aus der Bromierung wiedergewonnene und durch dieselbe gewonnene gereinigtere Säure nochmals einer Einwirkung von Brom auszusetzen.

Verlauf und Endprodukte dieses Versuches waren dieselben geblieben wie bei den vorausgegangenen. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen war es offen und klar, dass nicht Verunreinigung sondern die Widerstandsfähigkeit der Säure die Bromierung verhinderte und dass, wie das auftretende Öl zeigt und wie nachher aus den Untersuchungen hervorgeht, durch die Einwirkung von Brom nur sekundäre Wirkungen hervorgerufen werden. Nach diesen Versuchen war an eine Bromierung der Säure nicht mehr zu denken, jedoch wurde noch zur Vervollständigung des Ganzen mittelst Esterifizierung der Säure probiert, sie reaktionsfähiger zu machen; aber auch diese Versuche führten zu keinem Resultate in dieser Beziehung. Um nun vollends einen Aufschluss über die Wirkung des Broms zu erhalten, war es jetzt noch notwendig, die bei der Bromierung erhaltenen Öle eingehender zu untersuchen. Die Öle, in summa nur einige Gramm, wurden vereinigt, ihr Aussehen war braun, stark nach Brom riechend, in Alkalien und Säuren unlöslich. Über CaO getrocknet wurde es b. 14 mm im luftverdünnten Raum fraktioniert destilliert, wobei sich folgende Fraktionen ergaben:

I.) 90°—100° ein hellgelbes Öl
II.) 100°—110° ein hellgelbes Öl
III.) 130°—140° ein dunkelgelbes Öl.

Der Rückstand im Kölbchen wurde mit Äther behandelt, der Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten ein dunkles dickes Öl; ungelöst blieb ein kohliger Rückstand.

Bei der Destillation selbst war ein Entweichen von H Br zu konstatieren. Die einzelnen Fraktionen und das Öl des Ätherauszugs wurden auf einen Gehalt an Brom untersucht.

Dabei ergaben sich folgende Zahlen;

ad I.) 0,2630 Substanz gab 0,0588 Ag Br = 9,51 % Br
„ II.) 0,2825 „ „ 0,0530 „ „ = 7,77 % „
„ III.) 0,3954 „ „ 0,3869 „ „ = 41,60 % „
„ IV.) 0,1943 „ „ 0,2178 „ „ = 47,94 % „

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Methyldibutylessigsäure überhaupt nicht bromierbar ist; dass einerseits CO_2-Abspaltung stattfindet, andrerseits Bildung eines Gemenges freier und gebromter Kohlenwasserstoffe.

Diese Reaktion kann als Beweis für die tertiäre Natur der untersuchten Säure dienen.

Die, auch als Oxydationsprodukt des Triisobutylens entstehende Trimethylessigsäure, welche, wie später ausgeführt, in grösserer Menge erwartet, aber nicht erhalten wurde, sollte mir durch Bromierungsversuche, wie bei Methyldibutylessigsäure ausgeführt, durch ihr Verhalten gegen Brom die genannten Versuche bestätigen. Wegen Mangel an Material musste ich jedoch davon absehen. Seit neuerer Zeit[1]) liegt jedoch eine Arbeit von Auwers und Reformatsky vor über die Bromierung der Trimethylessigsäure, deren Ergebnisse ganz analog sind den von mir erhaltenen über die Methyldibutylessigsäure.

Untersuchung des sauren Destillates auf flüchtige Säuren.

Nach Butlerows Angaben entsteht bei der Chromsäureoxydation des Triisobutylens ausser der festen Säure noch Kohlensäure, Essigsäure und Trimethylessigsäure. Er trennte die letztere und die Methyldibutylessigsäure, die er in einer Lösung hatte, durch die Mg-Salze; ich erhielt durch Destillation mit den übergehenden Wasserdämpfen die Trimethylessigsäure, während die Methyldibutylessigsäure mit Chromoxydhydrat im Reaktionskolben zurückgeblieben war. Mit Na_2CO_3 wurden die flüchtigen Säuren gebunden und die Lösung abgedampft; mit verdünnter Säure dann versetzt und mit Äther behandelt

[1]) Ber. XXIII.

konnten sie nach dem Abdampfen desselben fraktioniert werden. Es war mir diese Untersuchung besonders wichtig, da ich glaubte, eine beträchtliche Menge der tertiären Trimethylessigsäure zu erhalten $C(CH_3)_3$ COOH. Jedoch schwand diese Hoffnung bald, indem die ganze Menge aller flüchtigen Säuren nur einige Gramm betrug. Beim Fraktionieren zeigte sich viel Essigsäure, die am Siedepunkt und den sonstigen Eigenschaften erkannt wurde; es kamen noch zwei Fraktionen 154^0—160^0 und 160^0—168^0, die nochmals für sich destilliert wurden. Hier musste die erwartete Trimethylessigsäure enthalten sein, da man annehmen kann, dass nach den Strukturverhältnissen des Trüsobutylen man das zweifach vertretene tertiäre Radikal „Butyl“ —$C(CH_3)_3$ in der Trimethylessigsäure wiederfinde. Leider waren die Quantitäten zu gering, um sie so zu reinigen, dass die Säure zur Krystallisation gebracht werden konnte, und ich griff deshalb zur fraktionierten Silbersalzkrystallisation, die mir den Aufschluss geben sollte. Ich hatte die Vermutung, dass ich es vielleicht, wie dem Siedepunkt der Fraktion nach zu schliessen war, auch mit Isobuttersäure zu thun hatte, deren Auftreten vielleicht durch ein von aussen her kommendes Wasserstoffatom möglich gewesen wäre. Die Vermutung bestätigte sich nicht, da ein Teil der Säure mit Brom im geschlossenen Rohr 140^0 keine Spur von Einwirkung zeigte und keine Bildung von Bromisobuttersäure zu sehen war.

Fraktionierte Silbersalzkrystallisation:

I.)	0,1984	Ag-Salz	= 0,1104	Ag	= 55,64%	Ag
II.)	0,3424	„	= 0,1744	„	= 50,93%	„ } berechnet auf Trimethylessigsäure = 51,07% Ag.
III.)	0,3876	„	= 0,2004	„	= 51,70%	„ }

Entschieden ist die Anwesenheit von Trimethylessigsäure durch diese Zahlen gesichert.

Die öligen Oxydationsprodukte.

Bei der Destillation des Oxydationsgemisches wurde ein öliges Destillat aufgefangen neben der wässrigen sauren Lösung. Dasselbe wurde abgehoben und getrocknet; es war von neutraler Reaktion, hatte kampherartigen Geruch, eine gelbgrüne Farbe. Bei der Destillation begann es bei 125° zu sieden; bis 135° ging ein kleiner Teil über; das Destillat war schwach grünlich gefärbt; die Temperatur stieg bis 160° und dann mit kleiner Zwischenfraktion (170° — 180°) unverändertes Triisobutylen bis 195° und noch höher. Mehrmals wurden die einzelnen Fraktionen mit Aufsatz destilliert. Es blieben noch folgende Produkte mit ihren genaueren Siedepunkten:

I.) 128° — 132° ein grünliches Öl
II.) 162° — 164° ein grünliches Öl } mit Kamphergeruch.
III.) 175° — 180° wenig Triisobutylen.
IV.) 202° — 206° ein schönes goldgelbes Öl mit Geruch nach Kalmus.

Im Rückstand blieb ein brauner Rest.

Es lagen also hier lauter neue Oxydationsprodukte vor, nur wenig Triisobutylen scheint der Oxydation entgangen zu sein, wie aus der minimalen Fraktion 175° — 180° hervorgeht. Alle diese Öle waren im Wasser ganz unlösliche Körper. Analog den Oxydationsprodukten des Diisobutylens[1]) lag die Bildung von neuen Sauerstoff haltigen Körpern vor; der Geruch liess auf Ketone oder Aldehyde schliessen. Deshalb schüttelte ich die Produkte mit Natriumbisulfitlösung; jedoch gab dieses keine Verbindung mit den Körpern. Interessant war nun, um einigen Aufschluss über den Oxydationsverlauf zu bekommen, durch die Elementaranalyse festzustellen, welche Wirkung der Sauerstoff ausübt, ob die Molekeln gesprengt und ob die entstandenen Körper Sauerstoff reich geworden.

[1]) Ann. 189, 44.

Es folgen die Elementaranalysen:

Fraktion 128° — 132°; 0,2764 Substanz = 0,7306 CO_2 und 0,3098 H_2O = 72,10 % C = 12,44 % H;

berechnet sich annähernd auf:

$C_7 H_{14} O$

Fraktion 162° — 164°; 0,2783 = 0,7805 CO_2 u. 0,3268 H_2O = 76,47 % C und 13,05 % H;

lässt sich auf $C_{10} H_{20} O$ berechnen.

Fraktion 204°; 0,2226 = 0,6480 CO_2 und 0,2474 H_2O = 79,43 % C und 12,36 % H;

berechnet = C_{12} = 78,27 % C
= H_{24} = 13,09 % H
= O = 8,64 % O

Aus diesen Zahlen geht deutlich das Wachsen des Kohlenstoff nach oben hervor, während die Siedepunkte gleichen Schritt halten. Am interessantesten war mir der letzte Körper, dessen Elementaranalyse auf ein Oxyd des Triisobutylens hinwies; leider war er trotz wiederholter Destillation nicht so rein darzustellen, dass seine Verbrennungszahlen mit den theoretisch für das „Triisobutylenoxyd" geforderten Zahlenwerten genau übereinstimmten. Ohne Zweifel wird ihm jedoch die berechnete Formel zukommen, nämlich, dass ein Molekel Sauerstoff mit einem Molekel Triisobutylen verbunden ist. Für diese Annahme spricht ausser der Analyse auch die weiter unten besprochene Bromverbindung des Oxydes, und ausserdem ein aus Tetraisobutylen erhaltenes Tetraisobutylenoxyd, dessen Analysenresultate auch jener Annahme volle Berechtigung verleihen. Ausserdem wäre nur noch in Frage gekommen, dass der Körper so zusammengesetzt sei, dass zwei Triisobutylenoxydmolekeln mit einem O verbunden wäre; hier aber widerspricht schon dieser Annahme der hohe Kohlenstoffgehalt, während der Sauerstoffgehalt ein viel zu niederes Resultat geben würde.

Einwirkung von Brom auf Triisobutylenoxyd.

Ganz besonders entscheidend für die Konstitution des Körpers schien mir, wie schon gesagt, seine Verbindung mit Brom. In eine Lösung des Öles in absolutem Äther liess ich unter Abkühlung langsam Brom eintropfen; dabei trat starke Wärme und reichliche Bromwasserstoffentwicklung ein; die Masse färbte sich bald rasch dunkel und wurde allmählich sehr dickflüssig.

Nachdem das Brom in reichlichem Überschuss zugesetzt war und der Äther verdunstet, stellte das Produkt eine dickflüssige Masse vor, die beim Stehen nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Infolge der reichlichen H Br-Entwicklung zog die Masse viel Wasser an aus der Luft und deshalb zerfloss die Krystallmasse gewöhnlich nach einigen Stunden wieder. Ich hatte nun bald die Unbeständigkeit des Körpers gegenüber dem Wasser oder auch nur der Feuchtigkeit der Luft erkannt, mit Wasser, auch Alkohol und sonstigen Lösungsmitteln war nichts anzufangen, da sie den Körper nicht lösen konnten. Es galt nun als Hauptsache, die Feuchtigkeit womöglich fern zu halten, um zu einem guten brauchbaren Präparat zu gelangen. Behufs dessen setzte ich meine Versuche in der Art fort, dass ich, nachdem das Brom unter Abkühlung zugetröpfelt worden war, auf das Kölbchen einen guten Verschluss mit aufgesetzter Chlorcalciumröhre anbrachte und einige Tage so im luftverdünnten Exsikkator stehen liess; der Äther wurde dadurch abgetrieben.

Die Masse zeigte nach dieser Zeit keine Krystallisation. Eine Probe jedoch auf einem Uhrglas mit absolutem Äther angesetzt, erstarrte im Verlauf einiger Minuten zu einer schönen gelben krystallinischen Masse, aus der sich erkennen liess, dass sich Nadeln zu Blättchen vereinigt haben.

Das ganze Produkt wurde nun auf Fliesspapier gebracht, rasch mehrmals abgepresst und dann über Ca O im Exsikkator

getrocknet. Auf diese Weise gelangte ich zu schönen hellgelben (Nadeln) Krystallblättchen, die jedoch aus Äther-Alkohol nicht umkrystallisierbar waren. In trockenem Zustand und trocken aufbewahrt behält der Körper sein schönes Aussehen und kann so lange aufbewahrt werden.

Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sich der Körper von 95° an unter H Br-Abspaltung zersetzt.

Zur Erreichung guter Brombestimmungen wurden die Krystalle mehrmals auf einem Uhrglas in Äther, in dem sie sich bedeutend leichter lösen als in absolutem Alkohol, so weit möglich war, umkrystallisiert und auf Fliesspapier getrocknet. Es wurde auf diese Weise eine weitgehende Reinigung erzielt, das Aussehen der Krystallblätter blieb immer gelb.

Brombestimmungen:

I. 0,5034 Produkt gab 0,7528 Ag Br = 0,3206 Br
= 63,62 Brom.

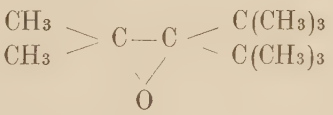
II. 0,2032 gab 0,3011 Ag Br = 0,1280 Br
= 63,04 % Brom
berechnet = $C_{12}H_{22}OBr_4$ = 63,76 % Brom.

Diese Bestimmungen setzen ausser Zweifel, dass das Triisobutylenoxyd ein O-Atom enthält und bestätigt die Resultate der Elementaranalyse. Es ist also anzunehmen, dass bei der Einwirkung teilweise Substitution von 2 H-Atomen durch Brom stattgefunden habe; thatsächlich war auch ein starkes Entweichen von H Br zu konstatieren; die übrigen zwei Atome sind angelagert und der Körper hat dann mit Brom eine sog. „molekulare Verbindung" eingegangen, worauf auch die leichte Zersetzlichkeit und das Aussehen hinweist. Die niederen Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ gehen mit Brom auch ähnliche Verbindungen ein, die leicht zersetzlich sind.

Ausser Brom glaubte ich auch mit PCl_5 etwas ausrichten zu können, um dem Oxyd noch näher treten zu können, und zur Bestätigung obiger Annahmen. Das gut getrocknete

Produkt wurde mit PCl_5 auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktion trat sehr rasch ein, auch entwickelte sich reichlich Salzsäuregas; bei der Destillation jedoch und sogar im Vacuum zersetzte sich der Körper unter HCl-Entwicklung; die ganze Masse war zuletzt nur noch eine braune Schmiere geblieben.

Das sauerstoffhaltige Öl, das also seiner Analyse gemäss mit 1 Atom Sauerstoff ausgestattet ist, habe ich mit dem Namen „Triisobutylenoxyd“ bezeichnet; es kommt ihm die empirische Formel $C_{12}H_{24}O$ zu. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel reichen die vorliegenden Anhaltspunkte nicht aus. Einen annähernden Begriff kann man sich jedoch machen, wenn man die Bildung der Methyldibutylessigsäure $C_{11}H_{22}O_2$ aus Triisobutylen sich durch Formeln deutlich macht. Durch diese gelangt man zur Ansicht, dass das Oxyd entweder als erstes Oxydationsprodukt auftritt mit einer Konstitution, welcher folgende Formel entspricht:



jedoch kann ebensogut eine molekulare Umlagerung eingetreten sein, die sogar notwendig angenommen werden muss für das Auftreten der Methyldibutylessigsäure, zu deren Bildung das Triisobutylen einer Umlagerung bedarf, wie sie thatsächlich bei der Oktylsäure aus Diisobutylen nachgewiesen wurde. Demnach liegt es ausser Zweifel, dass das Triisobutylenoxyd entweder schon das Umwandlungsprodukt selbst oder ein Übergangsprodukt ist. Da das erstere das wahrscheinlichste ist, so wird ihm die Konstitution eines „Ketones“ zukommen. Aus ihm muss zur Bildung der Methyldibutylessigsäure durch Oxydation eine Methylgruppe entfernt werden. Durch Formeln liesse sich dann die Bildung der Methyldibutylessigsäure folgendermassen ausdrücken:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{matrix}$$

= Triisobutylen.

$$\begin{matrix} H_3C-OC \\ H_3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{matrix}$$

= Triisobutylenoxyd (Keton).

$$\begin{matrix} HOOC \\ H_3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{matrix} = C_{11}H_{22}O_2$$

= Methyldibutylessigsäure.

Untersuchung der Ketone.

Ketonbildung ist bei der Oxydation des Diisobutylens durch Butlerow nachgewiesen worden; auch bei Triisobutylen entstehen, wie schon angegeben, zwei flüssige Körper, deren Analysen und Verhalten zeigen, dass sie als Ketone aufzufassen sind. Das eine vom Siedepunkt 128°—130° mit der empirischen Formel $C_7H_{14}O$ verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Formel und besonders Siedepunkt lassen schliessen, dass dieser Körper ein dem Pinacolin nächst höheres homologes Keton ist und zwar ein „Aethylbutylketon“

$$= CH_3CH_2-CO-C(CH_3)_3,$$

das die tertiäre Butylgruppe enthält und dessen Oxydation Essigsäure und Trimethylessigsäure liefert; welche beiden Spaltungsprodukte in der That, wie schon bestimmt ist, hier auftreten.

Dem zweiten ketonartigen Produkt kommt nach Siedepunkt und Elementaranalyse die Formel $C_9H_{18}O$ zu. Ein derartiges Keton aus Triisobutylen muss zwei tertiäre Butylgruppen haben und ist also ein Dibutylketon $= C(CH_3)_3-CO-C(CH_3)_3$. Seine Bildung ist leicht zu erklären, da eine Sprengung des Triisobutylenmolekels an der doppelten Bindung bei der Oxydation eintreten wird.

Oxydation des Tetraisobutylens.

Das Verfahren der Oxydation war ganz analog dem des Triisobutylens; dieselben Mischungsverhältnisse, Zeit und Temperatur ebenso eingehalten. Das stets wieder gewonnene Öl wurde wiederholt der Oxydation unterworfen. Nach zweimaliger Einwirkung wurde die Verarbeitung vorgenommen. Die Trennung der Produkte jedoch war bedeutend schwieriger als beim Triisobutylen. Die gebildeten Öle nebst dem unveränderten Kohlenwasserstoff gingen nur sehr langsam mit den Wasserdämpfen über; ihre Flüchtigkeit war so gering, dass einige Tage lang der Wasserdampfstrom angewendet werden musste. Im Kolben zurück blieb schwimmend eine Fettsäure in Verbindung mit Chromoxydhydrat, und aber auch ein Teil der öligen Oxydationsprodukte, die nicht mehr mit Wasserdampf beseitigt werden konnten. Mit kochender Natronlauge wurde die Säure gebunden, das Öl mit Äther aus der Lösung abgehoben, wobei unangenehmer Weise das Chromoxydhydrat mit in den Äther ging. Die Produkte waren also schwierig zu fassen und zu trennen.

Aus der Natriumsalzlösung wurde durch Ausfällen mit verdünnter Säure die Fettsäure gewonnen, die sich in Öltröpfchen abschied und zuletzt an der Oberfläche sich sammelte als dicker Syrup. Durch verschiedene Salzbildungen glaubte ich vielleicht zu einer festen Säure zu gelangen. Die Reinigung wurde auch hier wie bei der Methyldibutylessigsäure nur schlecht erreicht; ich griff auch hier zur Wasserdampfdestillation, mit Hilfe deren ich die Säure als dicken Syrup erhielt.

Säure $C_{15}H_{30}O_2$.

Die Ausbeute von dieser Säure aus Tetraisobutylen stand aber in keinem Verhältnis zu der aus Triisobutylen; während dort sehr gute erzielt wurde, war sie hier mit derselben Oxydationsmischung ziemlich gering.

Die Säure war ein klarer dicker Syrup mit charakteristischem Fettsäuregeruch, in Wasser vollkommen unlöslich, in Äther, Alkohol etc. sehr leicht löslich. Der Siedepunkt konnte, da nicht genügend Material vorlag, nicht bestimmt werden, jedenfalls wird er sehr hoch liegen.

Das Baryumsalz, dargestellt durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $Ba\,Cl_2$-Lösung ist ein aus konzentrierter Lösung gefällter weisser Niederschlag, der klebrig ist und auf dem Wasserbade zu einem durchsichtigen Syrup schmilzt, um beim Stehen in der Kälte wieder fest zu werden.

Die Baryumbestimmungen des bei 140° getrockneten Salzes gaben:

I.) 0,6388 Salz gab 0,1876 $Ba\,SO_4$ = 17,26 % Ba

II.) 0,4486 Salz gab 0,1338 $Ba\,SO_4$ = 17,52 % Ba.

Die Elementaranalyse der Säure:

I.) 0,2973 Substanz = 0,8171 CO_2 und 0,3262 H_2O = 74,93 % C = 12,18 % H.

II.) 0,2398 Substanz = 0,6561 CO_2 und 0,2613 H_2O = 74,60 % C = 12,09 % H.

} berechnet = 74,38 % C = 12,39 % H

Die Baryumbestimmungen stehen nicht ganz im Einklang mit den Zahlen der Elementaranalyse. Wahrscheinlich wird unberücksichtigtes Krystallwasser jene Differenzen ergeben haben. Übrigens handelt es sich ja nicht hier um eine genaue Untersuchung der Säure, die sehr kompliziert sein wird, sondern nur um den Nachweis, dass das Tetraisobutylen auch eine Säure liefert wie das Triisobutylen, die um 1 C-Atom ärmer ist als der Kohlenwasserstoff, was hiemit in der That bewiesen ist, da der Kohlenstoffgehalt sich auf C_{15} berechnen lässt.

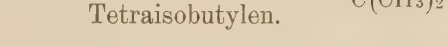
Untersuchung der flüchtigen Säuren.

Die nach der Destillation mit Wasserdampf abdestillierten flüchtigen Produkte wurden mit $Na_2\,C\,O_3$-Lösung eingedampft, dann aus der angesäuerten Lösung extrahiert und nach dem

Trocknen destilliert. Die Flüssigkeit betrug nur einige Gramm, von denen sich herausstellte, dass der grössere Teil Essigsäure war, während der kleinere Teil eine Fraktion bildete, die bei 155° — 168° destillierte. Zwei fraktioniert krystallisierte Silbersalze gaben folgende Resultate:

I.) 0,2592 Ag-Salz = 0,1306 Ag = 50,39 % Ag
II.) 0,2036 Ag-Salz = 0,1050 Ag = 51,57 % Ag
Trimethylessigsäure = 51,66 % Ag.

Nachdem also auf diese Weise festgestellt war, dass auch das Tetraisobutylen die Trimethylessigsäure liefert, so konnte man daraus schliessen, dass auch in diesem Kohlenwasserstoff die beiden tertiären Radikale „Butyl“ — — $C(CH_3)_3$ bei seiner Bildung nicht verschwunden sind und dass deshalb dem Tetraisobutylen die oben angeführte Formel zukommen muss:



Tetraisobutylen.

Untersuchung des öligen Oxydationsproduktes.

Mit den Wasserdämpfen ist ein schönes gelbes Öl erhalten worden, das von neutraler Reaktion war; mit Chlorcalcium wurde es gut getrocknet und dann destilliert. Die Destillation begann erst, als das Thermometer die Temperatur 155° zeigte. Bis 165° ging eine kleine grüne Fraktion über, die starken in die Nase stechenden Ketongeruch hatte. Zwischen 170° und 230° stieg das Thermometer rasch, dann zeigte sich zwischen 238°—242° etwas unveränderter Kohlenwasserstoff, bis endlich zwischen 250°–253° eine beträchtliche Quantität eines schön gelben Öles überging, das auf ein Analogon des bei 204° siedenden aus Triisobutylen schliessen liess.

Im Ganzen hatte ich also zwei neue Destillate:

I.) 159°—163°
II.) 250°—253°.

Nachdem schon nach einmaliger Oxydation durch Elementaranalysen die Zunahme des Sauerstoffs konstatiert werden konnte, so war nun nach mehrmaliger Oxydation die Aufgabe, die nun gut rein erhaltenen Produkte wieder zu analysieren:

Fraktion 159°—163°, das grünliche Produkt mit ketonartigem Geruch:

0,1647 Substanz gab 0,4460 CO_2 und 0,1854 H_2O
= 74,01% C und 12,50 H
berechnet = $C_7 H_{14} O$

Fraktion 251° ein schönes gelbes Öl.

0,2358 Substanz gab 0,6972 CO_2 und 0,2885 H_2O
= 80,62% C und 13,59% H

berechnet = C_{16} = 80,00% C
= H_{32} = 13,33% H = Tetra-
= O = 6,67% O. isobutylenoxyd.

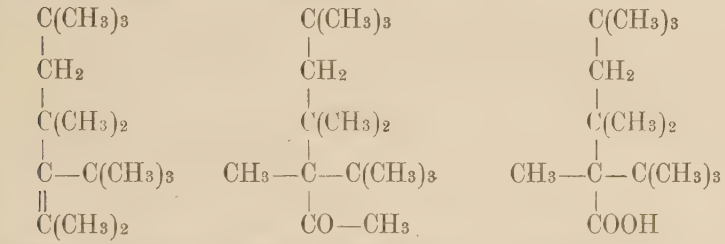
Der ketonartige Körper wurde keiner weiteren Untersuchung unterzogen, da das Material nicht ausgereicht hatte. Mit Natriumbisulfit reagierte er nicht.

Der Körper der Fraktion 251° erhält nach der Analyse die Formel $C_{16} H_{32} O$. Ausser Zweifel ist anzunehmen, dass er ein dem Triisobutylenoxyd analoges „Tetraisobutylenoxyd" ist. Je höher aber diese Produkte werden, desto komplizierter werden sie und desto weniger kann die Konstitution aufgeklärt werden. Wie beim Triisobutylenoxyd, so kann auch beim Tetraisobutylenoxyd mit Sicherheit keine Formel aufgestellt werden, da ohne Zweifel auch hier wieder Umlagerungen eingetreten sind, die in Zusammenhang stehen mit der Säure, die analog der Methyldibutylessigsäure um 1 C-Atom ärmer ist als ihr Kohlenwasserstoff und deshalb zur Reihe C_{15} gehört, was die Analyse bestätigt. Die Analogie ist unverkennbar.

Jedoch kann angenommen werden, dass ihm, wie dem Triisobutylenoxyd „Ketonkonstitution" zukommt und dass zur

Bildung einer Säure $C_{15}H_{30}O_2$ eine Methylgruppe verloren gehen muss. Auf diese Weise müsste man dann eine Säure erhalten, die eine Essigsäure wäre wie die Methyldibutylessigsäure, in der ein H auch durch CH_3, das zweite durch Butyl $C(CH_3)_3$ und das dritte durch eine komplizierte Atomgruppe substituiert wäre, die wiederum eine Butylgruppe enthielte. Jedoch sind das nur Annahmen, die nach den Untersuchungen ihre teilweise Berechtigung haben.

Vom Tetraisobutylen würde sich also folgende Säure und folgendes Keton als Übergangsprodukt zu dieser ableiten:



Tetraisobutylen. Tetraisobutylenoxyd (Keton). Säure $C_{15}H_{30}O_2$.

Einwirkung von Brom auf Tetraisobutylenoxyd.

Die Einwirkung von Brom auch auf dieses Oxyd vollzieht sich in derselben Weise wie Triisobutylenoxyd; jedoch ist das Bromprodukt kein fester Körper, sondern ein flüssiger, syrupförmiger. Die Operation bestand darin, dass ich das Brom unter Abkühlung und im Überschuss langsam zugab und dann die Masse im Exsikkator stehen liess. Nach der Behandlung mit Äther aber zeigte sich keine Spur von Krystallabscheidung; auch langes Stehen beförderte dasselbe nicht. Das Produkt, wie es nun so erhalten war, wurde vor Feuchtigkeit geschützt und einigemale mit Äther behandelt, um einiger-

massen Reinigung zu erzielen. Nach längerem Stehen über Ca O wurde dann eine Brombestimmung gemacht:

0,5577 gab 0,7604 Ag Br = 58,06 % Br.

Wenn das Bromprodukt analog dem des Triisobutylenoxyds die Formel C_{16} H_{30} O Br_4, so muss es der Theorie nach 57,36 % Brom enthalten.

Das gefundene Resultat weicht etwas von der Theorie ab; es ist deshalb fraglich, ob das Produkt ein einheitliches war; vielleicht hatte ich es mit einem Gemisch von Bromprodukten zu thun, ausserdem kommt die Reinigung in Betracht, die nur äusserst schwierig zu erzielen war; vielleicht war sie nicht durchgreifend.

Überblick und Vergleichung der Oxydationsprodukte.

Nachdem nun hiemit die Oxydationsprodukte der Polymeren des Isobutylens bekannt sind, bleibt es noch übrig, einen kurzen Vergleich anzustellen über den Verlauf der Oxydation und besonders seiner Produkte, deren geringere oder grössere Ausbeuteverhältnisse im Vergleich zu den Produkten des Diisobutylens, das von Butlerow oxydiert wurde, und auch unter sich sich verschieden gestalten, und deshalb einen Schluss zulassen, betreffend das Anwachsen der C-Atome dieser polymerisierten Kohlenwasserstoffe.

Über die Oxydation der höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffe existieren nur wenig diesbezügliche Angaben; von ihnen ist nur das Diisobutylen eingehender von Butlerow und das Triisobutylen von demselben teilweise und unvollständig untersucht worden, ausser diesem noch das Diamylen von Paplow.

Butlerow führte die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen aus und fand, dass die Reaktion beim Erwärmen

weniger glatt vor sich geht, die Ausbeute an Oxydationsprodukten nicht steigt, sondern im Gegenteil abnehme, da die ersten Oxydationsprodukte selbst weiter oxydiert und dadurch zerstört werden.

Bei den von mir ausgeführten Oxydationen des Tri- und Tetraisobutylens habe ich die Erfahrung gemacht, dass die Oxydation nur langsam und schwach vor sich geht; und auch beim Erwärmen vermehrte sie sich nicht stark, jedoch zeigte sich dies umsomehr, dass es erreicht wird, wenn das von der Oxydation nicht angegriffene Öl aus der ersten Oxydation noch zwei bis dreimal oxydiert wird.

Die Wirkung ist eine sehr vorteilhafte, da, wie es scheint, wenn die Substanz einmal angegriffen ist, die weitere Oxydation des noch nicht oxydierten Materials leicht sich vollzieht; die Oxydation verläuft hier soweit, dass nur noch eine minimale Quantität unveränderten Kohlenwasserstoffs zum Vorschein kommt.

Die ausgeführten Oxydationsversuche an Tri- und Tetraisobutylen verliefen analog, was äussere Merkmale, verschieden, was Ausbeute der Produkte anbelangt.

Bei Triisobutylen war zu beobachten, dass hier die Oxydation rascher vor sich geht als bei Tetraisobutylen; die rotbraune Farbe der Flüssigkeit ging viel langsamer in jene das Ende der Reaktion bedeutende Grünbraun über.

Die Wirkung des Oxydationsgemisches ist im Grossen und Ganzen die gleiche bei beiden; teils spaltend, teils direkt Sauerstoff anlagernd, teils kondensierend und umlagernd; jedoch ist die verschiedene Ausbeute der einzelnen Produkte auffallend und dies wirft ein ganz besonderes Licht auf das Verhalten der höheren Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$ gegen Oxydationsgemische.

Das Triisobutylen liefert als Produkte der spaltenden Wirkung: die Methyldibutylessigsäure, die Trimethylessigsäure, Essigsäure, Kohlensäure und zwei Ketone; als Produkte der

Anlagerung das Triisobutylenoxyd und endlich als Kondensationsprodukt eine flüssige C-reichere Säure, die jedenfalls mehr C-Atome aufweist als der Kohlenwasserstoff selbst. Ihre Bildung muss der in dem Oxydationsgemisch kondensierend wirkenden Schwefelsäure zuzuschreiben sein.

Die Wirkungen auf das Tetraisobutylen, die das Oxydationsgemisch hervorbringt, sind die gleichen wie die bei Triisobutylen, mit dem Unterschied, dass hier die Zahl der Produkte, soviel konstatiert werden konnte, sich verringert hat, was eben in der schweren Oxydierbarkeit des Kohlenwasserstoffes seinen Grund hat, und dass die Ausbeute an Produkten eine wesentlich andere ist. Hier war schon nach einmaliger Oxydation eine bedeutende Sauerstoffzunahme mittels der Elementaranalyse nachgewiesen worden und nach der zweiten Oxydation erhielt man aus dem angewandten Kohlenwasserstoff ebensoviel Oxyd als aus dem mindestens 2—2½fachen Quantum Triisobutylens nach 2—3maliger Oxydation.

Umgekehrt verhält sich das Tetraisobutylen in seinen Spaltungsprodukten gegenüber den niederen Genossen. Hier war aus dem Triisobutylen eine beträchtliche Menge zweier Ketone und eine schöne ansehnliche Quantität fester Säure erhalten worden, während das Tetraisobutylen nur eine minimale Menge eines niederen Ketones lieferte.

Zieht man noch zu diesen höheren Kohlenwasserstoffen das Diisobutylen in den Vergleich, so zeigt sich hier gegenüber diesen der Unterschied hauptsächlich in den Produkten.

Es treten mehr Spaltungsprodukte als dort auf; die Hauptkörper sind Aceton und Trimethylessigsäure, daneben noch ein Keton, das letztere und Essigsäure liefert, und endlich noch eine flüchtige Säure $C_8H_{16}O_2$ — Oktylsäure von Butlerow erkannt. Das Auftreten eines Oxydes wurde von ihm nicht konstatiert; es liegt sehr nahe anzunehmen, dass ein Übergangsprodukt zu dieser Säure ein „Diisobutylenoxyd“ ist, das aber bei der leichten Oxydierbarkeit des Kohlenwasserstoffs

verschwindet. Auch beim Diamylen fand Paplow ein indifferentes Öl $C_{10} H_{20} O$, das bei seiner weiteren Oxydation „Amethensäure“ = $C_7 H_{14} O_2$ lieferte; es muss dieses Öl das Oxyd des Diamylens und somit Übergangsprodukt sein.

Eine vergleichende Zusammenstellung aller Produkte der Polymeren des Isobutylens zeigt, dass:

1) je höher diese Kohlenwasserstoffe sind, desto stärkere Oxydationsmischung notwendig ist, da mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes die Oxydierbarkeit abnimmt und die Spaltbarkeit der Molekeln nicht leicht eintritt.
2) die tertiäre Butylgruppe — $C(CH_3)_3$ des Diisobutylens auch im Tri- und Tetraisobutylen erhalten bleibt.

Zusammenstellung der Oxydationsprodukte der Polymeren des Isobutylens.

Diisobutylen,	Triisobutylen,	Tetraisobutylen,
Aceton,	Methyldibutylessigs.,	Tetraisobutylenoxyd,
Trimethylessigs.,	Triisobutylenoxyd,	Fettsäure,
Essigsäure,	Trimethylessigsäure,	Trimethylessigsäure,
Kohlensäure,	Essigsäure, Kohlens.,	Essigsäure,
Octylsäure,	Höhere Säure,	Kohlensäure,
Keton.	2 Ketone.	Keton.

Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf die Halogenderivate des Isobutylens.

Die Bromadditionsprodukte der normalen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, soweit sie untersucht sind, setzen sich bei der Cyanierung, wie bekannt, in ziemlich glatter Weise mit den Cyangruppen des alkoholischen Cyankaliums um, und bilden dadurch eine wichtige Methode zur Synthese zweibasischer Säuren.

Anders verhalten sich die Isoverbindungen, die der Cyanierung nur schwer zugänglich sind und bis jetzt nur in ganz geringem Masse die Synthese der „Homologen" der Bernsteinsäure gestatteten.

Mehrere Versuche wurden von Bauer und Schuler[1]) mit dem Isoamylenbromid gemacht, desgleichen von Hell und Schad[2]).

Die Einwirkung auf Isobutylenbromid wurde zuerst von Chasanowitsch im Jahr 1885 unternommen. Aufs Neue aufgenommen wurden diese Versuche im Jahre 1889 durch Hell und Rothberg[3]), die sich bemüht haben, durch verschiedene Versuche die sehr minimale Ausbeute des zu erwartenden Nitrils resp. der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu verbessern.

[1]) Wien. Ak. Bericht II Abt. 76, 77.
[2]) Ing.-Diss. Bern 1886.
[3]) Ber. XXII, 1737.

Als Ursache dieser schlechten Ausbeute wird von Bauer und Schuler, sowie Hell, Schad und Rothberg die Bildung einer grossen Menge Monobromids, veranlasst durch Cyankalium, das Bromwasserstoff aus den Dibromiden abspaltet, angegeben, sowie das Auftreten von viel Huminsubstanzen. Ausserdem aber werde auch der von Viktor Meyer zuerst in bestimmterer Weise konstatirte elektronegative Charakter der organischen Cyanüre, der bei Verbindungen, welche zwei Cyangruppen im Molekel enthalten, in noch stärkerer Weise zum Vorschein kommen uud unter vorübergehender Bildung von Metallderivaten das Auftreten höherer Kondensationsprodukte veranlassen.

In Folgendem habe ich die Versuche beschrieben, die ich angestellt habe, um die Bedingungen festzustellen, die erforderlich sind zur Erhöhung der Ausbeute an Nitril, wobei ich speziell darauf bedacht war, dem Verlauf der Cyanierung und der Untersuchung der auftretenden Produkte besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Darstellung der Bromderivate des Isobutylens.

Die Darstellung des Isobutylengases erfolgte nach dem Verfahren von Lermontoff[1]), dessen Anwendung sich auch Hell und Rothberg bedienten zur Bereitung ihres zu verarbeitenden Dibromisobutylen und die ich in der Arbeit über die Polymerisationsprodukte erwähnt habe. Das entwickelte Gas wurde, wie die Genannten es thaten, durch Natronlauge von schwefliger Säure befreit und zur Absorption in Brom geleitet, nachdem die nicht flüchtigen Polymerisationsprodukte des Gases zuvor aufgefangen waren. Die Absorptionsröhren waren durch Eiswasser gekühlt. Die Entfärbung des Broms trat rasch ein und die Wärmeentwicklung war keine geringe.

[1]) Ann. 196, 117.

Die Bromide wurden mit Natriumbisulfitlösung und langem Nachwaschen mit Wasser von anhängendem Brom befreit und dann im Wasserdampfstrom destilliert.

Das dabei übergegangene schwere Öl wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Diese wurde zuerst unter gewöhnlichem Druck ausgeführt. Nach einem kurzen Vorlauf ging der grösste Teil des Bromids zwischen 148°—150° über, welcher Siedepunkt dem Dibromid des Isobutylens entspricht[1]). Nach dem Steigen des Thermometers ging noch eine kleine Fraktion bei 159° über, die als Pseudobutylendibromid gelten muss, (das Gas aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure enthält nach Konowaloff „Pseudobutylen“[2]). Der übrige noch sehr grosse Rückstand war bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung nicht mehr destillierbar, wie überhaupt auch bei den niederen Fraktionen unter gewöhnlichem Druck stets etwas Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung zu konstatieren war.

Um nun zu reinem Dibromid zu gelangen und besonders auch um jene, wie es schien, noch bedeutende Menge von höher siedenden Bromiden zu untersuchen, nahm ich die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck zu Hilfe bei 12 mm.

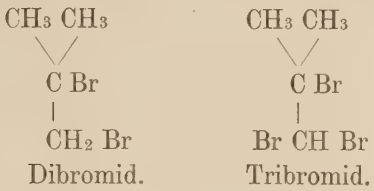
Die Produkte waren folgende:

Dibromisobutylen . .	45°— 46°
Pseudobutylendibromid	52°— 54°
Tribromisobutylen .	99°—100°
Fraktion	135°—140°

Das Ergebnis der direkten Einwirkung von Isobutylen auf Brom unter Abkühlung sind zwei Hauptprodukte, „das

[1]) Linnem. und Zotta, Ann. 162, 33, Butlerow, Ann. 145, 277.
[2]) Ber. XIII, 2395.

Dibromid“ und das Produkt „99°—100°“, dessen Siedepunkt einem Tribromid entsprach, das durch Substitution eines H der CH_2-Gruppe des Dibromids entstanden sein musste.



Dibromid. Tribromid.

Trotz der Abkühlung war, veranlasst durch die Reaktionswärme, neben der Addition auch Substitution eingetreten. Unter gewöhnlichem Druck destillierte das Tribromid bei 210°—215° unter starker Zersetzung.

Wie aus dem Siedepunkt zu schliessen ist, ist das vorliegende Tribromid identisch mit jenem zwischen 208°—215° siedenden, das Caventou[1]) aus einem mit KOH abgespaltenen Monobromid vom Siedepunkte 82°—92° durch Verbindung mit Brom erhalten hat, und zwar diente ein aus Fuselöl bereitetes Dibromid als Material.

Um die Identität desselben vollends zu beweisen, nahm ich auch die Abspaltung von H Br aus dem von mir auf gewöhnlichem Wege dargestellten Dibromid vor. Das erhaltene Monobromid = $C_4 H_7 Br$ $(CH_3)_2 C = CH Br$ hatte einen Siedepunkt von 91°. Die Addition von Brom lieferte wieder das Tribromid vom Siedepunkt 99°—100° unter vermindertem Druck. Auch die beiden Monobromide, das von Caventou aus Fuselöl 81°—92° und das von Butlerow, Siedepunkt 91°, lassen sich als identisch erkennen.

Nach der Konstitutionsformel des Tribromids war das Auftreten verschiedener dreifach gebromter Produkte ausgeschlossen; auch war anzunehmen, dass das Brom das H einer Methylgruppe nicht substituiere.

[1]) Ann. 127, 93.

Hiemit ist der Beweis geliefert, dass auf verschiedene Weise sowohl durch direkte Substitution und Anlagerung von Brom an ungesättigtes Monobromid als auch durch Substitution des Dibromids stets das gleiche Tribromid entsteht. Die bei der Destillation im luftverdünnten Raum dem Tribromid nächst höhere Fraktion 135°—140° zersetzte sich schwach, nahm gelbliche Farbe an und war trotz mehrfacher Destillation nicht nach genaueren Siedepunkten zu trennen. Um das in dieser Fraktion vermutete Tetrabromisobutan näher kennen zu lernen, und die Angaben von Caventou über ein krystallisiertes Tetrabrombutan zu kontrollieren, stellte sich aus dem Monobromisobutylenbromid durch Kochen mit alkoholischem Kali das ungesättigte Dibromisobutylen dar; dieses hatte einen Siedepunkt 158°—160° nach wiederholtem Destillieren, während Caventou den Siedepunkt 149°—150° angiebt und für das aus Crotonylen dargestellte und damit identische Crotonylenbromid $C_4 H_6 Br_2 = (CH_3)_2 C = C Br_2$ den Siedepunkt 148°—150°. Das von mir dargestellte ungesättigte Dibromid wurde mit Brom langsam zusammengebracht unter Eisabkühlung; die Reaktion war dabei sehr heftig und die Wärmeentwicklung gross. Die Masse zeigte aber nach der Sättigung keine Spur von Krystallisation, sondern blieb nach langem Stehen das schwere Öl.

Es war auffallend, dass hier kein krystallisiertes Produkt entstanden, und ich wollte deshalb das Produkt im Vacuum destillieren. Hier ging bis 100° nichts über; bei 110° setzten sich jedoch im Kühlrohr weisse Krystalle ab; ich destillierte weiter und der grösste Teil der Masse war bis 120° überdestilliert. Die Krystalle, einige Zeit an der Luft gelegen, schmolzen schon nach kurzer Zeit zu einem Öl zusammen, und deshalb konnte auch vor dem Destillieren in Folge der durch Wasseranziehung aus der Luft entstandenen H Br haltigen Flüssigkeit das Produkt nicht auskrystallisieren.

In Alkohol löst es sich sehr wenig, besser in Äther,

aus dem sich schöne weisse Nadeln in Büschel abscheiden. Bei 110° im Vacuum ist der Körper destillierbar resp. sublimierbar; bei dieser Operation schwärzt sich die Masse sehr rasch. Über 200° zersetzt sich die Substanz ohne vorhergehendes Schmelzen. Der Körper war nach seinem Verhalten und seinen Eigenschaften ein Tetrabromid, dem folgende Formel zukommt: $(CH_3)_2\,C\,Br - C\,Br_3$.

Das Auftreten dieses festen Tetrabromids that mir einerseits dar, dass jene höhere Fraktion nur ein Gemisch gewesen sein konnte, da auch hier eine Isomere betreffs dieser Körper ausgeschlossen angenommen werden muss, andererseits erhellt daraus, dass jene von Caventou[1]) teils direkt beim Erhitzen von Amylalkohol gewonnenen, teils durch Abspaltung des Dibromids aus jenen Bromprodukten des Fuselöls erhaltenen Tetrabromide mit dem Vorstehenden als identisch bezeichnet werden können. Ausser diesen Tetrabromiden hat jedoch Caventou durch Bromieren einer Dibromverbindung, die er aus dem Kohlenwasserstoff Crotonylen herstellte, noch ein dem Verhalten nach dem beschriebenen ziemlich ähnliches Tetrabromid dargestellt. Mir scheint, dass auch hier keine Isomerieverhältnisse vorliegen[2]), da jenes Crotonylenbromid einen Siedepunkt 148°—158° gehabt hatte, der dem vorliegenden durch Abspaltung erhaltenen Dibromid 159°-160° sehr nahe kommt.

Nachdem ich auf diese Weise Klarheit erhalten hatte über die direkte Einwirkung von Brom auf Isobutylengas, über seine Produkte und deren Konstitutionsverhältnisse, konnte ich zur Cyanierung schreiten.

[1]) Ann. 125, 93, Compt. rend. 56, 712.

[2]) Ann. 127, 347.

Cyanierung des Isobutylenbromids.

$(CH_3)_2\,C\,Br - CH_2\,Br.$

Hell und Rothberg richteten bei ihren Versuchen über die Cyanierung des Dibromides besonders auf den Einfluss der Temperatur ihr Augenmerk; nach ihren Erfahrungen schien die Wärmezufuhr am besten möglichst vermieden werden zu sollen, da ihre Angaben ein besseres Resultat bei der Einwirkung unter gewöhnlicher Temperatur verhiessen.

Ich unternahm es, diese Versuche nach der eingeschlagenen Richtung vorerst fortzusetzen. Um den Verlauf der Reaktion auf dem Wasserbade kennen zu lernen, kochte ich 50 g Bromid mit dem nötigen Cyankalium und Alkohol am Rückflusskühler 2 Tage lang. Die bald dunkelbraune schwarze Masse wurde nach den Angaben der Genannten behandelt; es zeigte sich jedoch nach dem Verseifen nur eine dunkle Schmiere, die keine Spur von Krystallisation zeigte und nicht zu reinigen war. Bessere Ausbeute versprach ich mir von der Einwirkung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und zwar bereitete ich mir zu diesem Zwecke Gemische von gleichem Gehalt, von denen das eine noch einen Zusatz von Blausäure erhielt, um dem Reaktionsgemisch womöglich saure Reaktion zu erteilen, und um den Vorgang rasch zu fördern, hielt ich eine fortwährende Bewegung des Gemisches für notwendig und erreichte dies dadurch, dass ich die Mischungen je 50 g Dibromid enthaltend, mit einem kleinen Rührwerk, das durch eine Laboratoriumsturbine in Bewegung erhalten wurde, in beständigem Durcheinanderrühren hielt. Beide Flüssigkeiten wurden nach einigen Tagen bräunlich, auch zeigte sich Abscheidung von Bromkalium; jedoch trat diese nur sehr langsam ein und ich überliess deshalb die Mischung einer Einwirkung von 10 Wochen unter beständiger Bewegung der Masse.

Nach der Verarbeitung wurde dann der Ätherauszug mit Salzsäure im Rohr verseift und daraus kam eine ganz ver-

schwindende Menge einer krystallisationsfähigen Säure zum Vorschein. Aus dem abdestillierten und mit Wasser versetzten Alkohol fiel eine grosse Menge Dibromid und etwas Monobromid aus.

Beide Versuche hatten also die gleichen Resultate geliefert; daraus geht hervor, dass eine Einwirkung von KCy nach dieser Richtung auf das Dibromisobutylen illusorisch ist; trotz der Länge der Zeitdauer ist nur das minimalste Quantum des Bromids den gewünschten Reaktionsweg gegangen; der grösste Teil blieb unverändert, während das übrige sekundären Wirkungen wie bei dem Versuch unter Wärmezufuhr unterlag.

Bei einem weiteren Versuch sollte besonders berücksichtigt werden, das Reaktionsgemisch möglichst sauer zu erhalten, was durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bewerkstelligt wurde. Das Resultat war noch schlimmer; es bildete sich noch mehr Huminsubstanz, wahrscheinlich auch Thioverbindungen.

Noch ein Versuch, bei welchem Veränderung des Lösungsmittels helfen sollte, wurde unternommen, indem ich statt des gewöhnlichen Alkohols den Isobutylalkohol zur Lösung verwandte; auch dieser Versuch blieb ganz ohne Erfolg.

Ferner glaubte ich durch Umsatz des Bromids in das Jodid des Isobutylens etwas erreichen zu können, jedoch lehrt schon der Umsatz mit Jodkalium, dass dies unmöglich, da das Jodid nicht zu erhalten ist; die Reaktion verläuft dabei so, dass unter Bromkaliumabscheidung sich freies „Isobutylengas“ und Jod abscheidet. Ersteres wurde in Brom geleitet und als Bromid wieder erhalten.

Mit allen diesen Versuchen konnte kein Fortschritt in der Cyanierung des Dibromisobutylens erreicht werden. Durch mechanische Operationen und Verbesserungen wurde ich zu keinem Ziele geführt; weder Aenderung der Mischungsver-

hältnisse noch Temperatur und Zeitberücksichtigung, noch Anwendung anderer Manipulationen führten zum Ziele.

Es kann deshalb gesagt werden von den „Halogenderivaten" des Isobutylens, dass das Jodid, da es nicht existenzfähig ist, zur Cyanierung unbrauchbar ist. Dass ferner das Bromid (Dibromisobutylen), wenn auch existenzfähig, doch schon bei schwach wirkenden Alkalien, wie Cyankalium, leicht zersetzlich ist und deshalb zur Cyanierung ein unbrauchbarer Körper ist. Die Bromwasserstoffabspaltung des Cyankaliums mit Bildung von α-Bromisobutylen zeigte sich bei allen Versuchen mit Dibromid, daneben eine grosse Menge Huminsubstanzen, die grösstenteils Zersetzungsprodukte der Blausäure sein mögen.

Nachdem durch diese Versuche keine Methode erreicht werden konnte zur Darstellung einer zweibasischen Säure, wendete ich mich der Cyanierung von Tribromisobutylen zu, das mir mehr zu versprechen schien, da Hell und Wildermann eine Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren gefunden zu haben glaubten durch Einwirkung von Cyankalium auf Tribrompentan[1]). Gleichzeitig mit den Genannten versuchte ich, da mir eine grössere Quantität Tribromisobutylens zur Verfügung stand, dieses mit alkoholischem Cyankalium zu behandeln. Es musste demnach bei glatter Reaktion alles Brom in Cyan sich umtauschen, sodass man aus dem Tribromid, dem nur die Formel $(CH_3)_2$ CBr -$CHBr_2$ zukommen kann, das Cyanid $(CH_3)_2$ CCN—$C(CN)_2$ erhalten musste, das beim Verseifen eine Trikarbonsäure liefern musste. Obwohl diese Reaktion denkbar ist, so war doch zum Voraus anzunehmen, dass diese Isobutylentrikarbonsäure nicht existenzfähig ist, was ja bekanntlich der Fall ist; jedoch ist die vorübergehende Existenz eines Isobutylentrikarbonsäurenitrils, das aber mit Salzsäure beim Verseifen dann unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure geben sollte, denkbar.

[1]) Ber. XXIII, 3210.

Einwirkung von Cyankalium auf Tribrom-isobutylen

$(CH_3)_2\ CBr\ -CHBr_2$.

Ich beschaffte mir eine Mischung von 100 gr Tribromid, dem doppelten Alkohol und der berechneten Menge Cyankaliums und kochte das Gemisch 8—9 Tage auf dem Wasserbade. Auch hier bräunte sich die Masse sehr rasch, es schied sich reichlich Bromkalium ab; jedoch war das Aussehen derselben ein ganz verschiedenes dem beim Kochen des Dibromids; dort hatte die Masse eine schwarze Farbe angenommen und man konnte den Absatz von Huminsubstanzen deutlich beobachten; hier aber zeigte die Masse jetzt eine braunrote Farbe und mehr ölige Beschaffenheit; man sah, dass sich nur wenig Huminsubstanzen abschieden.

Der ganze Gang der Reaktion liess hoffen, dass das Tribromid zu einem Umsatz mit Cyankalium weit mehr befähigt schien als das Dibromid. Nach mehrtägigem Kochen blieb ein Teil des Tribromids unverändert und ein Teil hatte sich in eine dunkle Masse mit Nitrilgeruch verwandelt.

Die Verarbeitung setzte ich ähnlich fort wie bei den früheren Versuchen, indem ich zuerst Bromkalium abfiltrierte, dann den Alkohol abdestillierte; es blieb ein schwerer öliger Rückstand, den ich mit Äther behandelte und der sehr leicht davon aufgenommen wurde; das vom Äther ungelöste war sehr leicht löslich in Alkohol. Es war mir gleich klar, dass der Ätherauszug das unveränderte Tribromid enthalten musste; destillierte deshalb nach dem Verdunsten des Äthers mit den Wasserdämpfen, wobei das Tribromid zum Vorschein kam. Zuerst war ich der Meinung, dass zwei wahrscheinlich isomere Nitrile entstanden seien, von denen das eine in Alkohol, das andre in Äther löslich war, bald kam ich zur Überzeugung, dass dies nicht so war, sondern dass das unveränderte Tri-

bromid die Eigenschaft besass, das Nitril zu lösen. Nach dem Abdestillieren des Tribromids war die Masse in Äther nicht mehr löslich. Das erhaltene Nitril wurde dann im geschlossenen Rohr bei 130° verseift. Der Ätherauszug der Verseifung lieferte ein braunes Öl, das mit kohlensaurem Baryt behandelt wurde, um die vorhandene Säure zu binden; die Reinigung war jedoch sehr erschwert, da es schien, als ob Tribromid noch vorhanden gewesen wäre. Bevor ich zur Beschreibung der weiteren Untersuchungen übergehe, führe ich an, dass ich, um noch mehr Material zur Verfügung zu haben, noch zwei Portionen ansetzte; je 200 gr mit dem nötigen Cyankalium, im übrigen Zeit, Temperatur, Verarbeitung wie beim ersten Versuch. Durch die gewonnene Masse leitete ich längere Zeit dann Wasserdampf und verseifte dann erst mit Salzsäure bei 130°—140°.

Die aus dem Ätherauszug gewonnene rohe Säure behandelte ich zuerst mit Wasser, um etwaiges Unlösliches durch Wasser abzutrennen. Ich verarbeitete die Produkte zweier Cyanierungen neben einander und erhielt stets aus der rohen Säure ein in H_2O ganz unlösliches Öl von schwarzbrauner Farbe, das ich abfiltrierte.

Zur weiteren Reinigung des nun zurückbleibenden Syrup, der die Säure vorstellte, machte ich Baryumsalze, die in H_2O löslich waren und mit Alkohol aus diesen Lösungen als amorphe Niederschläge ausfielen. Durch Absaugen wurden sie von der Mutterlauge getrennt und diese dann für sich verarbeitet. Einigemal wurde dieses wiederholt und endlich daraus wieder die Säure gewonnen; diese dann syrupförmig gemacht und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Trotz mehrtägigem Stehen war keine solche zu bemerken. Die Ausbeute dieser syrupförmigen Säure betrug nach dieser vorausgegangenen Reinigung 3—4 gr. Eine weitere Reinigung sollte dann erzielt werden durch Silber und Bleisalze, die beide amorphe weisse Niederschläge waren; ersteres färbte sich am Licht dunkel.

Auch hiedurch war keine Beschleunigung der Krystallisation erreicht worden. Die Säure hatte nur die Eigenschaft, in wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur weniger löslich zu sein als in mehr Wasser oder in warmem Wasser, in dem es sehr leicht löslich war. Ich nahm deshalb die Lösung auf dem Uhrglas vor, wobei stets ein kleiner Teil der Säure als Öl zurückblieb und abfiltriert werden konnte. Mit grosser Sorgfalt wurde diese Operation oftmals wiederholt, die betreffenden Lösungen jedesmal vor der Neubehandlung mit Wasser abgedampft. So gelangte ich endlich zu mikroskopisch kleinen Nädelchen, die aber noch mit Syrup umgeben waren, die aber mit blossem Auge zu erkennen waren. Auf diesen Nachweis einer krystallisierten Säure hin behandelte ich die ganze zu Gebote stehende Säure in derselben Weise. Man konnte dann kleine Nädelchen sehen, jedoch fehlte zur vollkommenen Reinigung noch viel, da die syrupförmige Säure nur mit Verlust der ganzen Substanz wegzubringen war. Einen Schmelzpunkt zu machen war deshalb unmöglich.

Auffallend verschieden waren die Resultate dieser Untersuchungen gegenüber jenen, die Hell und Wildermann mit dem Tribrompentan erhalten hatten. Sie erhielten bei der Verseifung eine klare syrupförmige Säure, in welcher sich schon nach einiger Zeit Krystallnädelchen abschieden; auch war die Säure schon nach kurzer Reinigung zur Elementaranalyse brauchbar, während bei meiner Säure keine vollkommene Reinigung zu erzielen war.

Was die Ausbeute anbelangt, so geben die Genannten an, dass die Einwirkung ziemlich glatt von statten gegangen, dass nur wenig durch Abspaltung gebildetes Bromamylen sich bildete, und der grösste Teil des Tribromids mit Cyankalium sich umgesetzt habe.

Bei der Cyanierung des Isobutylentribromids liess das äussere Aussehen des Reaktionsgemisches die berechtigte Hoffnung zu, dass hier Cyanierung stattgefunden und zwar

in weit höherem Masse als beim Dibromid; jedoch schien es sofort, dass Isobutylentribromid sich nicht so gut umsetzte wie Tribrompentan; speziell der Umstand wies darauf hin, dass nach dem Abdestillieren des Tribromids mit Wasser stets eine beträchtliche Quantität Abspaltungsprodukt (ungesättigtes Dibromid $(CH_3)_2\ C = C\ Br_2$) sich vorfand. Dass dadurch die Ausbeute an syrupförmiger Säure beeinträchtigt wurde, versteht sich von selbst.

Die erhaltene syrupförmige Säure ist kein einheitliches Produkt, sondern wahrscheinlich ein Säuregemenge, das mittels der gewöhnlichen Mittel nicht gereinigt werden kann und des Materialmangels wegen keine weitere Untersuchung ermöglichte.

Diese Versuche stehen zum Teil im Widerspruch mit dem von Hell und Wildermann beim Tribrompentan erhaltenen Resultate.

Das wichtige Ergebnis, das Hell und Wildermann erhalten hatten, nämlich, dass man durch Cyanierung von Tribromalkylenen zu zweibasischen Säuren gelangen kann, und dass dabei die Abspaltung von Bromwasserstoff vermieden wird und bessere Ausbeute erzielt werden kann als mit der sonst üblichen Methode mit den Dibromiden, lässt sich nach diesen Untersuchungen auf das Tribromisobutylen nicht anwenden. Wohl deshalb, weil beim Isobutylen noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, das durch das Cyankalium leicht als Bromwasserstoff abgespalten werden kann.